

اصلاح سطح نانو ذرات تیتانیوم اکسید به وسیله ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳- تتراترشیوبوتیل-کالیکس [۴] آرن و کاربرد آن در تهیهی غشاهای ماتریسی ترکیبی بر پایهی کوپلیمر پلی (اتر- بلاک- آمید) برای شیرین سازی گاز

رضا زادمرد^{۱*}، عباس کاظمی^۲ و پوریا عباسزاده گملی^۳

- ۱- استادیار شیمی آلی، پژوهشکده علوم و فناوری های نوین، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران
- ۲- استادیار شیمی پلیمر، پژوهشکده علوم و فناوری پلیمر، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
- ۳- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، پژوهشکده علوم و فناوری های نوین، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۲، بازنگری: مرداد ۱۳۹۲، پذیرش: شهریور ۱۳۹۲

چکیده: برای بهبود ویژگی‌های نانو ذرات تیتانیوم اکسید و تأثیر آن‌ها بر روی گزینش پذیری گازهای کربن دی‌اکسید از متان، سطح نانو ذرات به وسیله ابرمولکول ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳- تتراترشیوبوتیل-کالیکس [۴] آرن اصلاح شد. ساختار سطح نانو ذرات تیتانیوم اکسید به وسیله کالیکس [۴] آرن، با به کارگیری طیف‌های FT-IR و فوتولومینسانس آن‌ها مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. در تصاویر نانو ذرات اصلاح شده، SEM نواحی روشن مربوط به مولکول‌های کالیکس [۴] آرن هستند. غشاهای ماتریسی ترکیبی پلی(اتر- بلاک- آمید) حاوی نانو ذرات اصلاح شده، با روش قالب‌گیری از محلول در مخلوطی از دو حلال اتانول/آب تهیه شدند. با اصلاح سطح نانو ذرات، تراوایی و گزینش پذیری کربن دی‌اکسید نسبت به غشاء پلی (اتر- بلاک- آمید) خالص افزایش داشته است. غشاهای تهیه شده به وسیله روش‌های FT-IR، DSC، SEM مورد بررسی قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات تیتانیوم اکسید، ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳- تتراترشیوبوتیل، کالیکس [۴] آرن، غشا ماتریسی ترکیبی، پلی(اتر- بلاک- آمید)، قالب‌گیری از محلول^۱

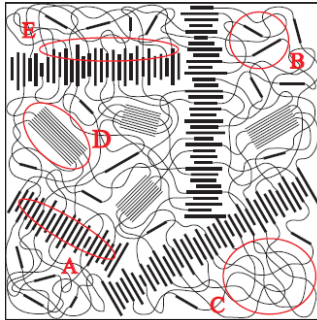
مقدمه

پایداری را تشکیل دهند. کالیکس [۴] آرن با داشتن ۴ گروه قطبی OH در ناحیه‌ی خود می‌تواند به‌طور بسیار مؤثری با فلز واسطه Ti^{4+} کتوردینه شده و کمپلکس پایدار کالیکس-تیتانیوم را تشکیل دهد. سطح انرژی کمپلکس تشکیل شده از سطح انرژی مولکول کالیکس و مولکول TiO_2 تر است و سازوکار انتقال الکترونی در این نوع کمپلکس نیز از نوع انتقال بار الکترونی از لیگاند به فلز (LMCT) است [۱ و ۲]. از جمله کاربردهای نانوذرات در تهیهی

با توجه به ویژگی‌های نانوذرات تیتانیوم اکسید و هم‌چنین کالیکس آرن‌ها، می‌توان با اصلاح سطح نانوذرات TiO_2 به وسیله ترکیب‌های کالیکس [۴] آرن به ویژگی‌های بهتر و مطلوب‌تری رسید. این ابرمولکول‌ها دارای گروه‌های قطبی (OH، SH، COOH) در ناحیه‌ی خود بوده که می‌توانند با فلزهای واسطه و حتی با عناصر فلزی گروه اول، برهم‌کنش‌های مؤثر و قوی داشته و کمپلکس‌های

1. Solution-casting

با توجه به خاصیت انعطاف پذیری و تحرک زیاد زنجیره‌های نرم پلی‌اتری، باعث تراوایی گازها (به ویژه گازهای قطبی از غیرقطبی) از میان غشاهای تهیه شده از این کوپلیمر می‌شوند [۴ و ۵]. شکل ۲ ریخت پیچیده‌ی کوپلیمر پباکس را نشان می‌دهد.



شکل ۲ شمای ریخت پباکس (A) قسمت‌های سخت بلوری (B) قسمت‌های سخت غیر بلوری انعطاف‌ناپذیر (C) فاز نرم آمورف پیوسته (D) فاز نرم بلوری (E) منطقه‌ی حدواسط قسمت‌های سخت بلوری و قسمت‌های نرم غیر بلوری [۶]

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

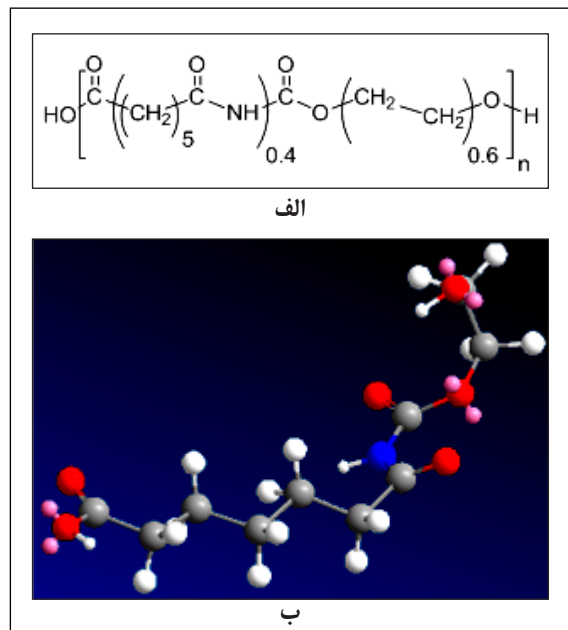
نانوذرات تیتانیوم اکسید (Degussa) (جدول ۱)، ۱۷،۱۱۵، ۲۳-
تتراترشیوبوتیل - کالیکس [۴] آرن، پباکس-۱۶۵۷ (Arkema)
(جدول ۲)، اتانول، متانول، تولوئن، ضخامت‌سنج دیجیتال
(GT-313-Al, Gotech)، دستگاه نشر میدانی میکروسکوپ الکترونی
رویشی (SEM, MIRA, TESCA)، دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه
زیرقرمز (FT-IR, Bruker, ISS-88)، دستگاه کاریمتری دیفرانسیلی
رویشی (DSC, Perkin Elmer, TAC 7/DX)، فوتولومینسانس
(Flourescence, JASCO, FP-6500).

جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی نانوذرات تیتانیوم اکسید (Degussa)

مقدار	ویژگی‌ها
۷۹،۸۶۵۸	وزن مولکولی (گرم بر مول)
۱۸۷۰	نقطه ذوب (درجه سانتی‌گراد)
۴،۲۳	چگالی (گرم بر سانتی‌متر مکعب)
۵۰±۱۵	مساحت سطح ویژه (گرم بر مترمربع)
۲۱	اندازه ذرات (نانومتر)

1. Pebax

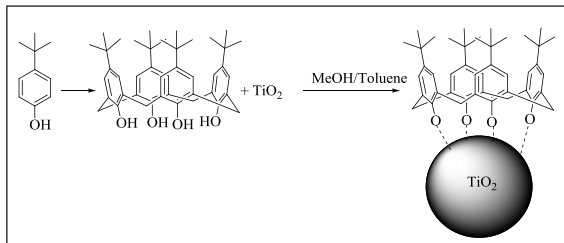
غشاهای ماتریسی ترکیبی در زمینه‌ی جداسازی گازهاست. گاز طبیعی شامل ترکیب‌های شیمیایی متفاوتی است که برخی از آن‌ها مانند کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید (گازهای ترش) به عنوان آلاینده‌های گاز طبیعی شناخته می‌شوند. بدین منظور برای حذف یا به حداقل رساندن این ناخالصی‌ها، فرایندهای شیرین‌سازی گاز طبیعی به مرحله اجرا درمی‌آید. یکی از این روش‌ها، جداسازی ترکیب‌های موجود در گاز طبیعی به وسیله فرایندهای غشایی است [۳]. از جمله پلیمرهای مورد استفاده این فرایندها، کوپلیمر پلی(اتر-بلاک-آمید) است که یک ترموپلاستیک الاستومر با نام تجاری پباکس^۱ و شامل زنجیره‌های خطی از بخش‌های سخت پلی‌آمیدی و بخش‌های نرم و انعطاف‌پذیر پلی‌اتری است [۴] (شکل ۱).



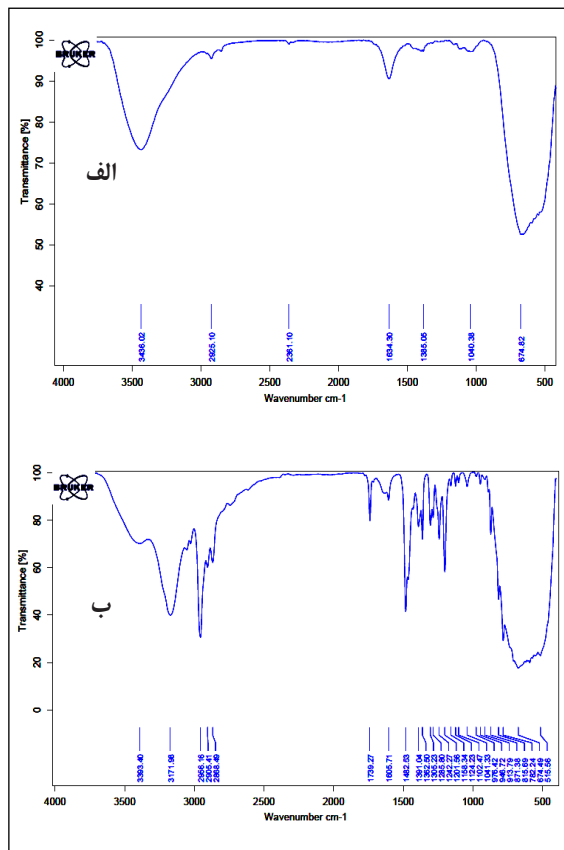
شکل ۱ (الف) ساختار دو بعدی کوپلیمر پباکس-۱۶۵۷ و (ب) ساختار سه بعدی یک واحد ساختاری پایدار

بخش‌های پلی‌آمید ویژگی‌های مکانیکی فوق‌العاده‌ای را برای این کوپلیمر فراهم کرده، به طوری که غشاهای تهیه شده از این کوپلیمر با ضخامت ۳۰ تا ۴۰ میکرون، می‌توانند در فشار عملیاتی تا ۳۰ بار مورد استفاده قرار بگیرند. از سوی دیگر بخش‌های نرم پلی‌اتری

زیادی از آن شامل ساختار هگزاگونالی روتیل است، نوار پهن ظاهر شده در 674 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی Ti-O-Ti شبکه‌ای است. نوار جذبی ظاهر شده در 1634 cm^{-1} ، به ارتعاش کششی Ti-O نسبت داده می‌شود. نوار پهن در 3436 cm^{-1} نشان‌دهنده‌ی وجود آب در نمونه است (شکل ۴).



شکل ۳ اصلاح سطح نانو ذرات TiO_2 به وسیله ابرمولکول کالیکس [۴] آرن



شکل ۴ طیف‌های FT-IR (الف) نانو ذرات TiO_2 و (ب) نانو ذرات اصلاح شده

جدول ۲ ویژگی‌های فیزیکی کوپلیمر پاکس-۱۶۵۷ (Arkema)

ویژگی‌ها	مقدار
ماهیت پلی‌اتر/پلی‌آمید	پلی‌اتیلن‌اکساید (۶۰ درصد وزنی) / پلی‌آمید ۶ (۴۰ درصد وزنی) (کوپلیمر نیم بلوری)
دمای انتقال شیشه‌ای (۱۰ درجه سانتی‌گراد/دقیقه)	-۴۰
نقطه ذوب (۱۰ درجه سانتی‌گراد/دقیقه)	۲۰۴
چگالی (گرم بر سانتی متر مکعب)، ISO 1183	۱,۱۴
مدول کشسانی (Mpa)، ISO 527	۹۰
تنش در ۵۰ درصد کرنش (%)، ISO 527	۱۳

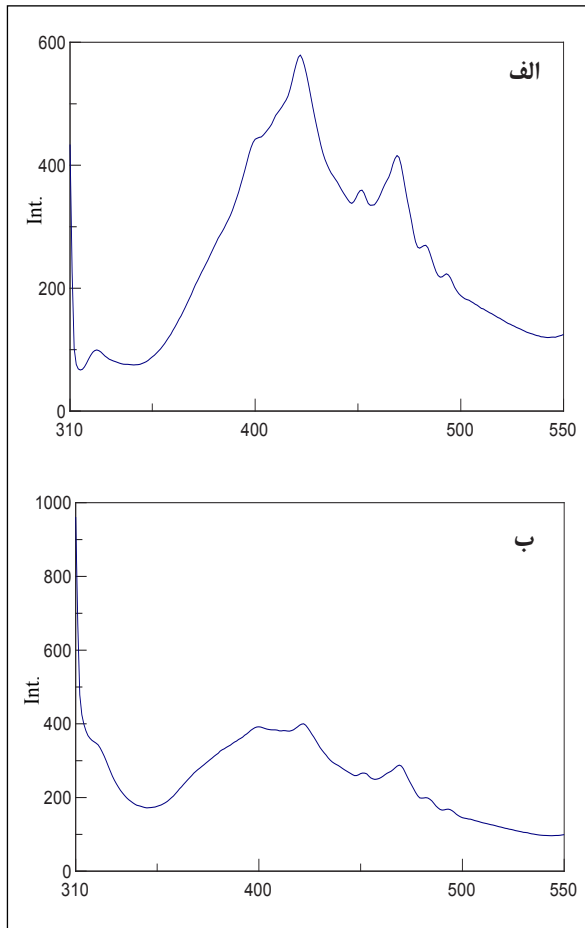
تهیه نانوذرات TiO_2 اصلاح شده به وسیله ۲۳،۱۷،۱۱،۵- تترا ترشیو بوتیل-کالیکس [۴] آرن

۲۳،۱۷،۱۱،۵- تترا ترشیو بوتیل-کالیکس [۴] آرن در مخلوطی از حلال‌های متانول/تولون به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده می‌شود تا سوسپانسیون یکنواخت و همگنی به دست آید. سپس مقدارهای مشخصی از نانو ذرات TiO_2 به آن افزوده شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. سوسپانسیون به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شد تا رسوب از محلول جدا شود. رسوب به دست آمده دوباره در ۱۰ میلی‌لیتر از مخلوط حلال متانول/تولون در طی ۱۵ دقیقه به حالت سوسپانسیون در آمده سپس به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شد تا مولکول‌هایی که بر روی سطح TiO_2 قرار نگرفته و یا با نانو ذرات پیوندهای ضعیف تشکیل داده‌اند جدا شوند. در نهایت رسوب به دست آمده تحت خلاء خشک شد و مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳).

بررسی نانوذرات TiO_2 اصلاح شده با ترکیب ۲۳،۱۷،۱۱،۵- تترا ترشیو بوتیل-کالیکس [۴] آرن

طیف‌های FT-IR نانوذرات TiO_2 و نانوذرات اصلاح شده با توجه به طیف ATR-FT-IR نانو ذرات TiO_2 که بخش

با سطح انرژی بالا (اوربیتال مولکولی غیر پیوندی یا ضد پیوندی) انجام می‌گیرد.



شکل ۵ طیف نشری فوتولومینسانس (الف) نانو ذرات TiO_2 و (ب) نانو ذرات اصلاح شده TiO_2

تصویرهای SEM از نانو ذرات TiO_2 و نانو ذرات اصلاح شده شکل ۶-الف نشان‌دهنده تصویر SEM نانو ذرات TiO_2 و شکل ۶-ب نیز تصویر SEM هیبرید کالیکس [۴] آرن-تیتانیوم را نشان می‌دهد. در بعضی از نقاط تجمع ذرات اصلاح شده دیده می‌شود. تغییرهای ایجاد شده (نواحی روشن در شکل ۲) نشان‌دهنده وجود ذرات کالیکس [۴] آرن روی نانو ذرات است.

مقایسه طیف‌های FT-IR نانو ذرات TiO_2 و نانو ذرات اصلاح‌شده، نشان‌دهنده افزایش شدت پیک‌های جذب و همچنین جابه‌جایی پیک‌ها به سمت فرکانس‌های پایین‌تر است. پیک‌های جذب با شدت متوسط که در 2956 cm^{-1} و 2868 cm^{-1} ظاهر شده‌اند به ترتیب به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیل در کالیکس [۴] آرن نسبت داده می‌شود. ظاهر شدن پیک‌های جذب در گستره 1600 cm^{-1} - 1450 cm^{-1} به ارتعاشات کششی C=C حلقه‌های آروماتیک کالیکس [۴] آرن مربوط است. پیک جذب در 1605 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاشات کششی Ti-O است. به دلیل برهم‌کنش بین مولکول‌های کالیکس [۴] آرن با نانو ذرات تیتانیوم اکسید، پیک جذب مربوط به ارتعاشات کششی Ti-O به سمت فرکانس‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شود [۷].

طیف‌های فوتولومینسانس نانو ذرات TiO_2 و نانو ذرات اصلاح شده

طیف نشری پهنی در گستره‌ی طول موج ۳۱۰ تا ۵۵۰ نانومتر برای نانو ذرات TiO_2 و هیبرید کالیکس [۴] آرن-تیتانیوم ثبت شده است (شکل ۵). نشرهایی با شدت بیشینه (نوارهای اصلی) در طول موج تقریبی ۴۲۰ و ۴۶۵ نانومتر به انتقال‌های نوار-لبه (به صورت شانه^۲) می‌توانند به نقص‌های^۳ سطحی و ساختاری نانو ذرات و همچنین انتقال‌های الکترونی صورت گرفته در حالت آمورف روتیل مربوط شوند [۸]. با اصلاح سطح نانو ذرات TiO_2 مشاهده می‌شود که شدت نشر نوارهای اصلی به دلیل ایجاد پیوند بین گروه‌های اکسیژن موجود در ناحیه‌ی پایینی^۴ کالیکس [۴] آرن و اتم تیتانیوم (هیبرید کالیکس [۴] آرن-تیتانیوم) و در نتیجه انتقال بار الکترونی کاهش یافته است. سازوکار انتقال بار الکترونی در هیبرید کالیکس [۴] آرن-تیتانیوم سنتز شده از نوع جهش‌های الکترونی لیگاند به فلز (LMCT) است [۱]. در این سازوکار، انتقال بار الکترونی از یک اوربیتال مولکولی پر و با سطح انرژی (اوربیتال مولکولی پیوندی سیگما و پای) به یک اوربیتال مولکولی خالی و

1. Band-edge transitions

2. Shoulder

3. Defects

4. Lower rim

صاف کردن با یک پتری دیش قالب‌گیری شده و در آون خلاء برای ۲۴ ساعت در دمای 80°C قرار گرفت. برای خشک شدن نهایی، غشا به مدت ۱ هفته در دمای محیط قرار می‌گیرد تا حلال‌های باقی‌مانده و ترکیب‌های فرار دیگر از آن حذف شوند. ضخامت غشاهای تهیه شده بین ۳۰ تا ۴۰ میکرون بود.

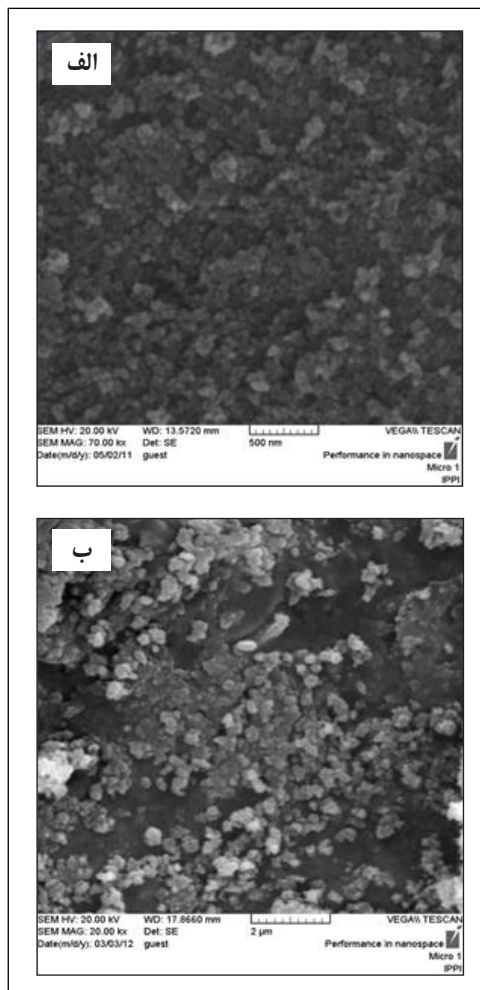
بررسی غشاهای تهیه شده

طیف‌های تبدیل فوریه- زیر قرمز نمونه‌ها

در طیف گروه‌های عاملی غشای پیاکس خالص (شکل ۷-الف) پیک‌های جذبی در 3297 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی N-H آمیدی، در 2870 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش C-H آلیفاتیک است. ارتعاش کششی متقارن C=O ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) در 1733 cm^{-1} ظاهر می‌شود و به دلیل اثر الکترون‌کشندگی اکسیژن، پیوند C=O محکم‌تر گشته و در نتیجه فرکانس پیک جذبی افزایش می‌یابد. پیک جذبی در 1645 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی C=O ($\text{H}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$) آمیدی است و دلیل کاهش فرکانس گروه کربونیل این است که الکترون‌های غیرپیوندی روی نیتروژن با گروه کربونیل مزدوج شده (اثر رزونانسی) و در نتیجه فرکانس گروه کربونیل کاهش یافته است. پیک جذبی در 1104 cm^{-1} بیانگر ارتعاش خمشی N-H آمیدی و در 1104 cm^{-1} بیانگر ارتعاش کششی C-O است. مطالعه طیف زیر قرمز این غشا نشان می‌دهد که شدت پیک‌های جذبی گروه‌های عاملی افزایش قابل ملاحظه‌ای پیدا کرده است که به دلیل فشرد شدن غشاء پلیمری و کاهش عبور است [۷] (شکل ۷).

تجزیه گرمایی (DSC)

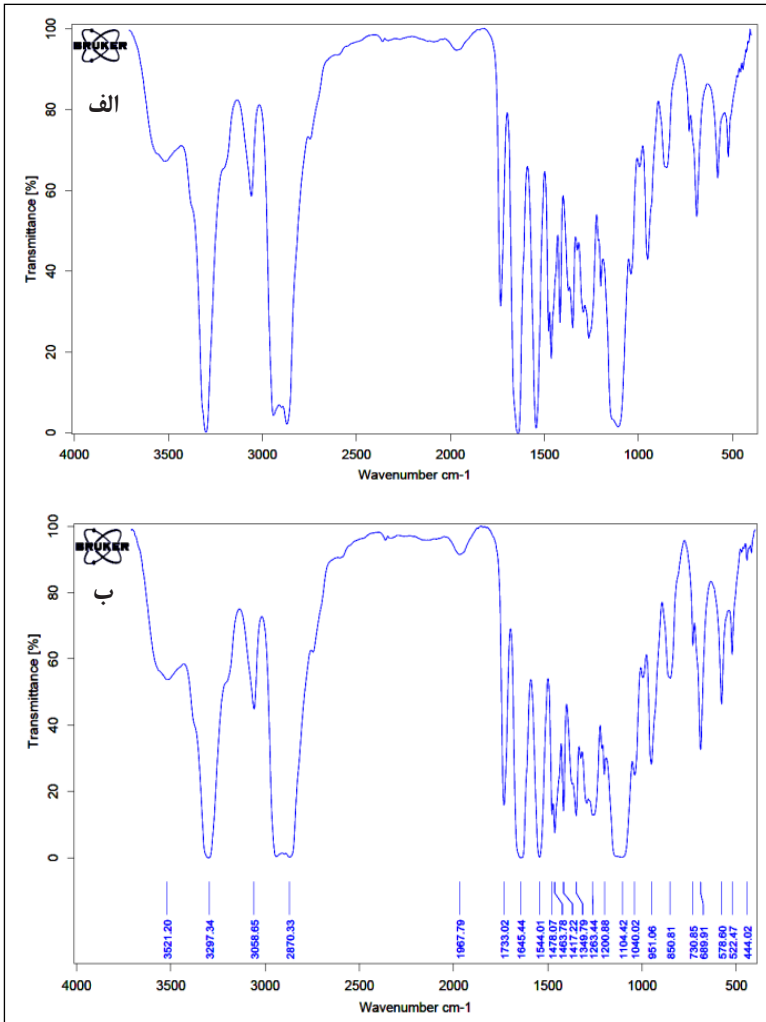
از روی منحنی DSC دمای ذوب (T_m) گستره‌ی بلوری پلی‌آمید در غشای پیاکس خالص 204°C به دست آمد. در T_m تغییرات انرژی آزاد گیبس برابر صفر است. با افزودن نانوذرات تیتانیم اکسید اصلاح‌شده به پیاکس خالص، دمای ذوب نواحی پلی‌آمیدی به 200°C کاهش می‌یابد. در این غشا مقدار فاز بلوری بخش‌های پلی‌آمیدی به دلیل کاهش نظم ساختاری و ایجاد نقص نسبی در



شکل ۶ تصویرهای SEM (الف) نانوذرات TiO_2 و (ب) نانوذرات اصلاح شده TiO_2

تهیه‌ی غشای ماتریسی ترکیبی پیاکس-۱۶۵۷ حاوی نانوذرات TiO_2 اصلاح شده

ابتدا نانوذرات اصلاح شده در مخلوط حلال‌های اتانول و آب برای ۵ ساعت هم‌زده شدند تا در حلال پخش شوند، برای پخش بهتر و جلوگیری از تجمع آن‌ها به مدت ۱ ساعت تحت دمای 80°C قرار گرفتند. سپس به مدت ۱ ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفتند. در مرحله بعد گرانول پیاکس به سوسپانسیون به دست آمده افزوده شد و دوباره در دمای 80°C برای مدت ۵ ساعت به هم‌زده شد تا محلولی همگن به دست آید. پس از جاب‌زدایی و



شکل ۷ طیف‌های FT-IR (الف) غشای پیاکس خالص و (ب) غشا پیاکس + نانو ذرات تیتانیوم اصلاح شده با مولکول‌های کالیکس- (۰.۵ درصد وزنی)

شبه‌ی بلوری، کاهش داشته است. بنابراین، با کاهش فاز بلوری، انعطاف‌پذیری زنجیره‌های پلیمری افزایش داشته و دمای ذوب ناحیه‌ی پلی‌آمیدی کاهش می‌یابد (شکل ۸).

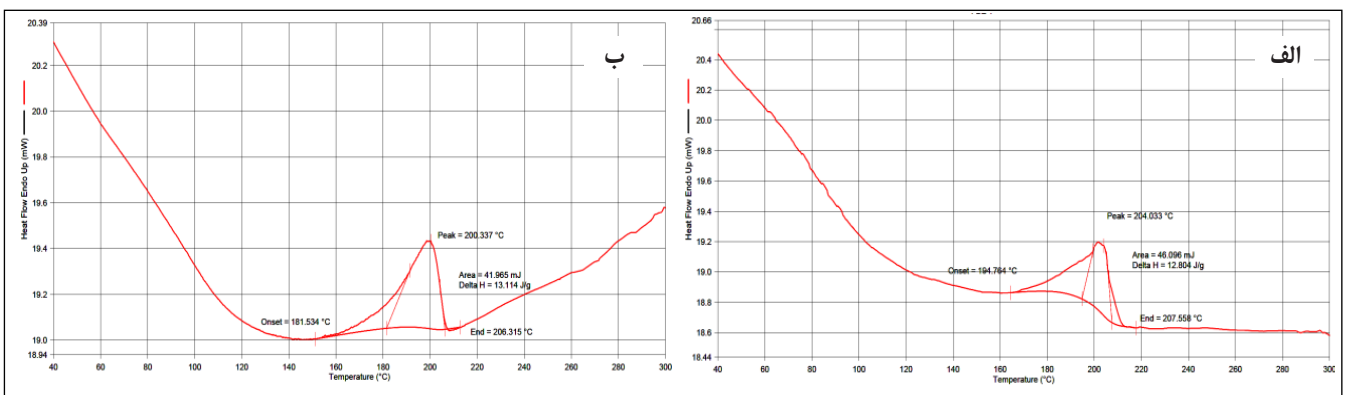
ریخت‌شناسی غشاهای تهیه شده (SEM)

تصویرهای SEM از سطح غشای پیاکس خالص، ساختار رشته‌ای و الیافی قطعات پلی‌آمید را نشان می‌دهد و تصویرهای SEM غشاء پیاکس / نانو ذرات تیتانیوم اکسید اصلاح شده با ترکیب کالیکس [۴] آرن تأثیر این افزودنی را بر ریخت غشای تهیه شده نشان می‌دهد (شکل ۹).

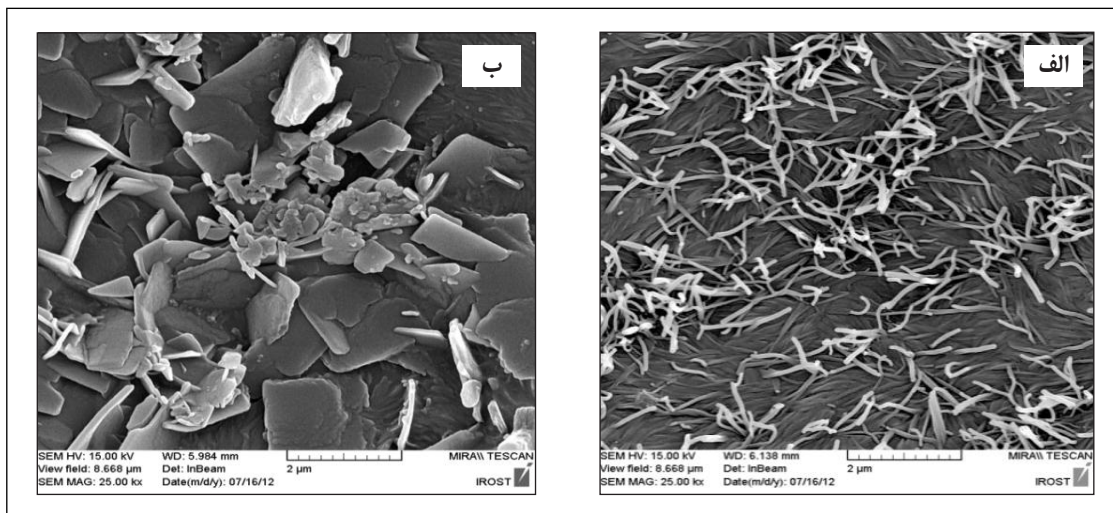
تصویر SEM از غشای پیاکس / نانو ذرات تیتانیوم اکسید اصلاح شده بیانگر این مطلب است که ساختار سطحی غشا از حالت لیفی به حالت شبه- گل (like-flower) تغییر یافته است. همچنین با توجه به این تصویر لایه‌هایی (sheets) را روی سطح غشا می‌توان مشاهده کرد که می‌توان وجود این لایه‌ها را به سخت شدن در فصل مشترک پلیمر-ذرات ارتباط داد. جدایش فازی در اثر افزودن این نوع از افزودنی به روشنی مشاهده شده است.

بررسی ویژگی‌های تراوایی و گزینش‌پذیری غشاهای تهیه شده اندازه‌گیری تراوایی

ویژگی‌های تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان از میان غشاهای پلیمری با استفاده از روش فشار-ثابت حجم- متغیر به انجام رسید. در این روش با در نظر گرفتن شرایط حالت پایه،



شکل ۸ (الف) منحنی DSC برای غشای خالص و (ب) منحنی DSC برای غشا حاوی نانوذرات اصلاح شده (۰.۵ درصد وزنی)



شکل ۹ تصویرهای SEM سطح (الف) غشاء پیاکس خالص و (ب) غشای پیاکس/ نانو ذرات تیتانیوم اکسید اصلاح شده با ترکیب کالیکس [۴] آرن

مورد استفاده برای اندازه‌گیری میزان تراوش گازهای کربن دی‌اکسید و متان را از میان غشا پلیمری نشان می‌دهد.

از معادله‌ی زیر برای تعیین مقدار تراوایی استفاده شده است:

$$J = (273.15/T * A) * (P_1/76) * (dv/dt)$$

$$P = (j * l / P_2 - P_1)$$

در این رابطه T دمای مطلق بر حسب کلوین، A مساحت سطح مؤثر غشا، P₁ فشار سمت تراوش یافته، P₂ فشار سمت خوراک، dv/dt نسبت جریان حجمی اندازه‌گیری شده با جریان سنج و l ضخامت غشا هستند.

گزینش‌پذیری ایده‌آل غشاهای تهیه شده با رابطه‌ی زیر تعیین

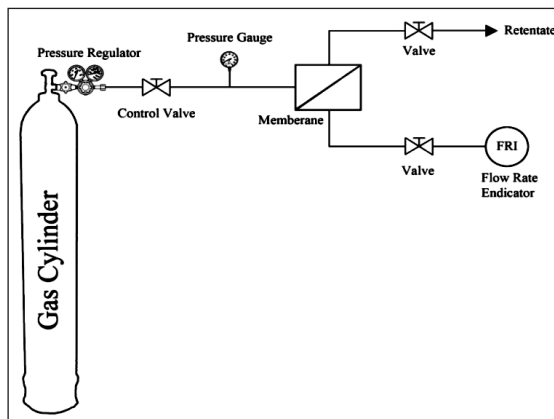
شد:

$$\alpha * i / j = (P_1/P_2) = (D_1/D_2) * (S_1/S_2)$$

نتیجه‌ها و بحث

تراوایی گازهای متان و دی‌اکسید کربن برای غشای پیاکس خالص در فشارهای متفاوت اندازه‌گیری شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داده است که، با افزایش فشار تراوایی کربن دی‌اکسید نیز افزایش یافته است. افزایش تراوایی کربن دی‌اکسید با افزایش فشار به اثر کشسان‌شدن^۱ غشا پلیمری ربط داده

غشاهای پلیمری برای یک دوره‌ی زمانی معین تحت فشار ثابت قرار گرفتند. نرخ حجمی جریان عبوری از میان غشا پلیمری به وسیله جریان سنج دیجیتال اندازه‌گیری شد. مساحت سطح مؤثر همه غشاهای برابر ۵۶۷۱ cm² و همه آزمون‌های تراوایی در دما و فشار استاندارد انجام گرفتند. غشاء پلیمری تهیه شده در داخل سل غشایی قرار گرفته و به وسیله یک حلقه‌ی لاستیکی دایره‌ای شکل توخالی ثابت نگه داشته شد. سل غشایی از یک قسمت ورودی خوراک گاز و دو قسمت خروجی که یکی برای جزء گازی تراوش یافته از میان غشا و دیگری برای جزء گازی بازمانده تشکیل شده است. شکل ۱۰ شماتیک دستگاه

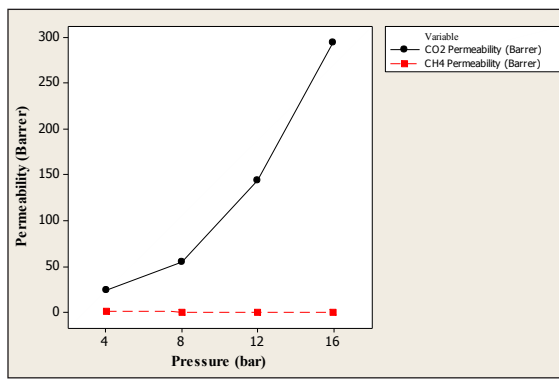


شکل ۱۰ شماتیک دستگاه اندازه‌گیری میزان تراوش گاز

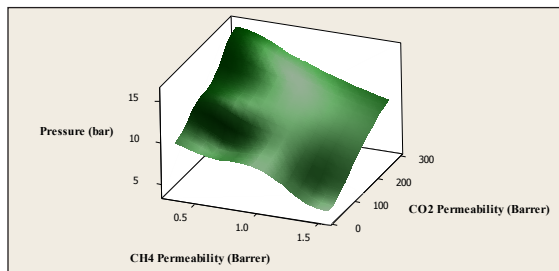
1. Plasticization

جدول ۳ نتیجه‌های جداسازی گاز برای غشای پیاکس خالص

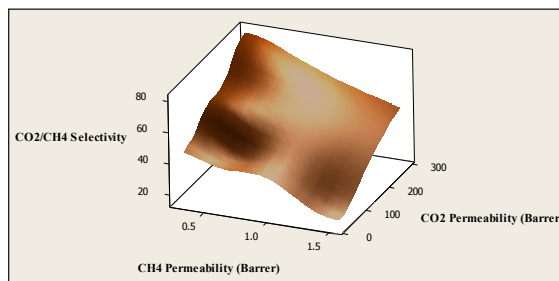
فشار (bar)	تراوایی (Barrer)		گزینش پذیری	غشا
	CO ₂	CH ₄		
۴	۲۴,۶۱	۱,۵۳۰	۱۶,۰۸	پیاکس-۱۶۵۷ خالص
۸	۵۴,۹۶	۰,۶۵۹	۳۶,۲۲	
۱۲	۱۴۴,۰۸	۰,۴۱۹	۶۰,۳۷	
۱۶	۲۹۴,۱۱	۰,۳۰۷	۸۰,۵۰	



شکل ۱۱ نمودار تغییرهای تراوایی نسبت به افزایش فشار



شکل ۱۲ نمودار سه‌بعدی تغییرهای تراوایی گازهای آزمایش شده نسبت به فشار



شکل ۱۳ نمودار سه‌بعدی تغییرهای تراوایی-گزینش پذیری

می‌شود. به عبارت دیگر، در فشارهای بالا تراوایی گاز قطبی کربن دی‌اکسید تحت تأثیر فشار کشسان شدن قرار می‌گیرد. کشسان شدن زمانی اتفاق می‌افتد که مولکول‌های گاز کربن دی‌اکسید با غلظت بالا بر روی سطح غشا جذب شده (غلظت کربن دی‌اکسید در غشا به اندازه‌ی کافی بالا باشد). بنابراین، انحلال‌پذیری مولکول‌های اجزای گازی درون ماتریکس پلیمری افزایش یافته و در نتیجه تراوایی کربن دی‌اکسید افزایش می‌یابد [۵]. نتیجه‌های تراوایی متان حاکی از کاهش این عامل با افزایش فشار را دارد. با افزایش فشار خوراک گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید به متان از ۱۶,۰۸ در فشار ۴ بار به ۸۰,۵۰ در فشار ۱۶ بار افزایش داشته است که نشان‌دهنده‌ی کارایی مناسب این غشا پلیمری برای جداسازی در فشارهای بالاست (جدول ۳ و شکل‌های ۱۱ تا ۱۳).

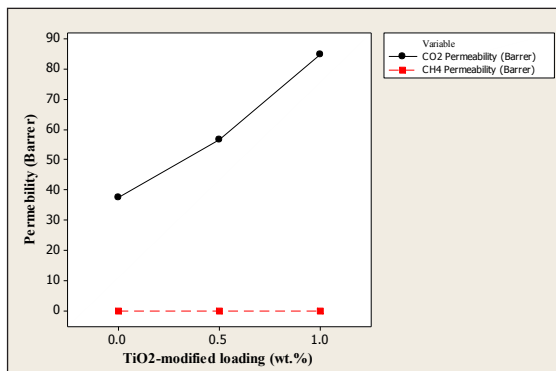
تراوایی و گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید و متان برای غشاهای پیاکس/ نانو ذرات تیتانیوم اکسید اصلاح‌شده با کالیکس [۴] آن مورد بررسی قرار گرفتند. نمودار زیر تأثیر این افزودنی‌ها را بر روی میزان تراوایی کربن دی‌اکسید و متان نشان می‌دهد. با اصلاح سطح نانو ذرات به وسیله‌ی ترکیب (۲) و با افزایش درصد این افزودنی درون ماتریکس پلیمری، تراوایی کربن دی‌اکسید نسبت به غشای پیاکس خالص از ۳۷,۷۸ به ۸۵,۰۲ افزایش داشته است که این افزایش به وجود حفرات موجود در مولکول‌های کالیکس [۴] آن، افزایش حجم آزاد و افزایش انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید درون غشاء پلیمری مربوط است. با توجه به این که غشاهای تهیه شده نسبت به کربن دی‌اکسید تراوایی بالایی داشته ولی نسبت به متان تراوایی نداشتند. بنابراین، گزینش‌پذیری CO₂/CH₄ قابل تعیین نبود. این نتیجه نشان‌دهنده‌ی گزینش‌پذیری بالای غشاهای تهیه شده و همچنین ویژگی‌های منحصر به فرد غشاهای برپایه‌ی کوپلیمر پیاکس-۱۶۵۷ است (شکل ۱۴).

نتیجه‌گیری

سطح نانو ذرات تیتانیوم اکسید به وسیله ترکیب‌هایی که دارای ۴ گروه عاملی قطبی (-OH) در ناحیه‌ی پایینی خود هستند مورد

1. Not determined

ترکیب‌ها دارای حفراتی هستند که وقتی بر روی سطحی قرار می‌گیرند، درون این حفرات با توجه به ۴ گروه (-OH)، چگالی مثبت فازی پدید می‌آید. این موارد بر روی فعال شدن نانو ذرات تأثیر می‌گذارند. در غشای پیاکس خالص، با افزایش فشار، تراوایی نسبت به کربن دی‌اکسید افزایش، در حالی که تراوایی نسبت به متان کاهش یافته است. بنابراین، نسبت گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 با افزایش فشار افزایش داشته است. در فشار ۴ بار تراوایی کربن دی‌اکسید در غشای پیاکس / نانو ذرات تیتانیوم اکسید اصلاح شده با ترکیب کالیکس [۴] آرن نسبت به غشا پیاکس خالص افزایش داشته است و همچنین گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 نیز با افزایش درصد افزودنی نسبت به غشاء پیاکس-خالص افزایش داشته است که نشان‌دهنده‌ی عملکرد مناسب این غشاها برای حذف کربن دی‌اکسید از متان است.



شکل ۱۴ نمودار تراوایی (بارر)- درصد افزودنی نانوذرات TiO_2 در فشار ۴ بار

اصلاح قرار گرفت این ترکیب‌ها با داشتن ۴ گروه (-OH) امکان این را دارند که سازوکار انتقال الکترونی را از لیگاند به فلز انجام دهند و سبب فعال شدن سطح نانو ذرات شوند. افزون بر آن، این

مراجع

- [1] Notestein, J.M.; Iglesia, E.; Katz, A.; Chem. Mater, 19, 4998, 2007.
- [2] Moni, L.; Rossetti, S.; Scoptoni, M.; Marra, A. and Dondoni, A.; Chem. Commun., 46, 475–477, 2010.
- [3] Baker, R.W.; Membrane Technology and Applications, 2nd edition, John wiley&Sons, 2004.
- [4] Liu, Li.; Chakma,A.; Feng, X.; J. Membr. Sci., 235, 43, 2004.
- [5] Bondar, V.I.; Freeman, B.D.; Pinnau, I.; J. Polym. Sci. Polym. Phys., 38, 2051, 2000.
- [6] Reijerkerk, R.; Polyether Based Block Copolymer Membranes for CO_2 Separation, university of twente, Ph.D. thesis 2010.
- [7] Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Introduction to spectroscopy, Thomson learning, 2001.
- [8] Kröger, F.A.; The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland, Amsterdam, and Wiley, New York, 1964.

Modification of TiO₂ nanoparticles with 5,7,11,23-tetra-tert-butylcalix[4]arene and its application for gas separation properties of mixed matrix membranes (MMM)

R. Zadmand^{1,*}, A. Kazemi² and P. Abbaszadeh³

1. Assitant Prof. of Organic Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering research center of Iran, Tehran, Iran
2. Assistant Prof. of Polymer Chemistry, Division of Polymer Science and Technology, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran
3. MSc in Applied Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering research center of Iran, Tehran, Iran

Recieved: June 2013, Revised: August 2013, Accepted: September 2013

Abstract: For increasing of the selectivity of mixed matrix membranes (MMM), we have used a new types of additives based on 5,7,11,23-tetra-tert-butylcalix[4]arene which has been coated on the surface of TiO₂ nanoparticles. The nanoparticles were characterized with FT-IR and photoluminesance experiments. The effect of TiO₂ nanoparticles addition on mixed matrix membranes (MMMs) based on Pebax 1657 prepared by using solution-casting method has been investigated. Our results show that the modified membranes have increased the permeability and gas separation performance of CO₂. The morphology of MMM was evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM), FT-IR and DSC.

Keywords: TiO₂-nanoparticles, 5,7,11,23-tetra-tert-butylcalix[4]arene, mixed matrix membrane, Solution-casting